

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-140114

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl.

G01N 27/49

G01N 27/28

G01N 33/38

(21)Application number : 05-307532

(71)Applicant : YAMADA AKIFUMI  
FURONTETSUKUSU:KK  
YOSHIKAWA SANGYO KK

(22)Date of filing : 12.11.1993

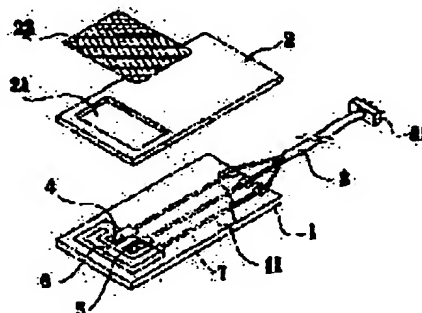
(72)Inventor : YAMADA AKIFUMI  
HODOUCHI KAZUNORI  
MATSUBARA HIROSHI  
KUNO TAKEHIKO

## (54) ELECTRODE BODY FOR MEASURING SALINITY CONCENTRATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a disposable electrode body being employed in the measurement of chlorine ion concentration by applying chronoamperometry using a micro silver electrode.

CONSTITUTION: A Pd layer and a PbSO<sub>4</sub> layer, a reference electrode 5 laminating a dry layer of an SO<sub>4</sub> ion generating material, a working electrode 4 comprising a plating film of Ag exposing only a predetermined area, and a pair electrode 6 are arranged on a substrate 1. At the time of measurement, SO<sub>4</sub> ions are generated from an aqueous solution to obtain a predetermined potential reference. This structure provides a dry maintenance free electrode body and since oxidation/reduction of silver/silver chloride takes place over a previously designed area, an accurate measurement is realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3223019

[Date of registration] 17.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 17.08.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-140114

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/49				
27/28	3 3 1 Z			
33/38		7055-2 J		
G 0 1 N 27/48 3 0 6				
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-307532

(22) 出願日 平成5年(1993)11月12日

(71) 出願人 591003908

山田 明文

新潟県長岡市緑町1丁目38番地313

(71) 出願人 583051434

株式会社フロンテックス

新潟県新潟市島見町字山真野3399番地4

(71) 出願人 591243147

吉川産業株式会社

新潟県新潟市下山3丁目613番地

(72) 発明者 山田 明文

新潟県長岡市緑町1丁目38番地313

(74) 代理人 弁理士 近藤 彰

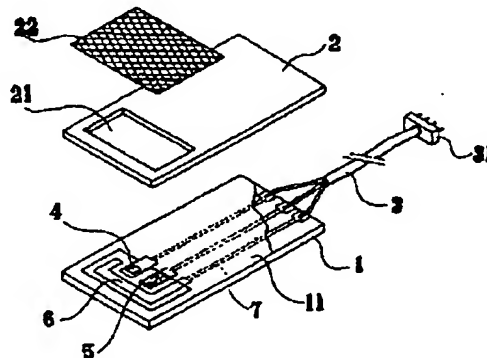
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩分濃度計測用電極体

(57) 【要約】

【目的】微小銀電極を用いたクロノアンペロメトリーの適用による塩素イオン濃度の測定方法に使用する使い捨て電極体を提供する。

【構成】基板1に、Pb層とPbSO<sub>4</sub>層と、SO<sub>4</sub>イオン生成材を乾燥状態層を積層した参照電極5と、所定面積だけ露出したAgメッキ膜からなる作用電極4と、対極6とを配し、計測使用時の水溶液によるSO<sub>4</sub>イオンを発生させ、所定の基準電位を得ることで、乾式でメンテナンスフリーの電極体となり、銀/塩化銀の酸化還元反応は予め設計した面積での反応となり、正確な計測が可能である。



(2)

特開平 7-140114

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 適宜な基板に少なくとも 3 個以上のシート状電極部を形成し、少なくともシート状電極部の一つを Pb 層の表面に PbSO<sub>4</sub> 層を形成し、更にその上面に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン放出材を乾燥状態で配して参照電極とし、少なくとも一つのシート状電極部は Ag 膜層からなると共に、所定の面積だけ露出せしめた作用電極とし、他のシート状電極部を対極としたことを特徴とする塩分濃度計測用電極体。

【請求項 2】 請求項第 1 項記載の塩分濃度計測用電極に於いて、参照電極部を、PbSO<sub>4</sub> 層の上面を粉末状の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を混在させたペーパーフィルターで被覆して形成したことを特徴とする塩分濃度計測用電極体。

【請求項 3】 請求項第 1 項記載の塩分濃度計測用電極に於いて、参照電極部を、PbSO<sub>4</sub> 層上面に Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を糊材に練り込んだものを塗布乾燥せしめて形成したことを特徴とする塩分濃度計測用電極体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主として生コンクリートの塩分濃度を計測するのに使用する計測用電極体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コンクリート用骨材としての河川砂が不足するようになった近年にあって、河川砂の代用として海砂を用いている。然し海砂中の含有塩分はコンクリートの強度や寿命に大きな影響を与えている。このため生コンクリートの塩分計測が必要となってくる。

【0003】 そこで本件発明者は、先般微小銀電極を用いたクロノアンペロメトリーの適用による塩素イオン濃度の測定方法を提案した（特公平 4-73102 号、同 4-77867 号）。また前記測定方法に使用する電極部材も提案した（特公平 5-27820 号）。

【0004】 また特開平 3-277955 号公報には、基板一端に測定用電極を形成し、他端に外部接続端子を形成し、電極部のみが露出するように適宜な板状の本体に装着し、且つ露出電極の空間と外部との連通（溶液供給）する小孔にフィルタを配置した電極構造（使い捨てセンサ）が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記した先の計測用電極は、再使用タイプであり、一回毎に洗浄等が必要である。そこで使い捨てできる安価で且つ構造が簡便な電極部材が必要となってくるものである。

【0006】 尚前記の特開昭 3-277955 号公報に開示されたセンサ体は、電極全体の構造のみが開示され、計測に必要な電極部分の具体的構成は全く開示されていない。本発明は、使い捨て用途に対応できる電極部分の構造を提案したものである。

【0007】

2

【課題を解決するための手段】 本発明に係る塩分濃度計測用電極体は、適宜な基板に少なくとも 3 個以上のシート状電極部を形成し、少なくともシート状電極部の一つを Pb 層の表面に PbSO<sub>4</sub> 層を形成し、その上面に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン放出材を乾燥状態で配して参照電極とし、少なくとも一つのシート状電極部は Ag 膜層からなると共に、所定の面積だけ露出せしめた作用電極とし、他のシート状電極部を対極としたことを特徴とするものである。

【0008】 また特に参照電極部を、PbSO<sub>4</sub> 層の上面を粉末状の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を混在させたペーパーフィルターで被覆して形成したり、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を糊材に練り込み、前記ペースト上面に塗布乾燥せしめて形成したことを特徴とするものである。

【0009】

【作用】 電極を測定対象液に浸漬すると、参照電極部に於いて溶液の侵入で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンが生じ、所定の基準電位が得られ、当該基準電位に基づいて作用電極と対極の間に所定の電位を印加し、作用電極における Ag の酸化又は還元反応の限界拡散電流を計測し、測定対象液の塩化物イオン濃度を計測する。

【0010】

【実施例】 次に本発明の実施例について説明する。実施例に示した計測用電極体は、電極等を形成する基板 1 と、基板 1 のカバー体 2 と、計測装置（図示せず）と接続するリード線 3 から構成されている。

【0011】 基板 1 は電気絶縁体からなり、その表面にシート状電極である作用電極部 4、参照電極部 5、対極部 6、リード部 7 が形成されるもので、金属蒸着、無電解メッキ或は金属箔貼付又は印刷等の適宜な手段で、作用電極部 4 のベース 41、参照電極部 5 のベース 51、対極部 6 の電極面、並びにリード部 7 が形成される。特に各電極部 4、5、6 は細長い基板 1 の一方の端部に適宜配設し、リード部 7 は各ベース等から他端のリード線 3 の接続部分まで配設したものである。

【0012】 作用電極部 4 は、ベース 41 の上面にメッキその他の手段で Ag 膜層 42 を形成すると共に、前記 Ag 膜層（3～30 μm 厚）42 部分が、所定の面積（0.01～3 cm<sup>2</sup>）だけ露出するように絶縁被膜 11 を施してなる。

【0013】 また参照電極部 5 は、ベース 51 の表面にメッキその他の手段で Pb 層 52 を形成し、この Pb 層 52 の表面に PbSO<sub>4</sub> 層 53 を形成し、更にその上面に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン放出材を乾燥状態で配してなるもので、具体的には PbSO<sub>4</sub> のペーストを Pb 層 52 の表面に塗布乾燥したり、または化学的に Pb 層 52 の表面に PbSO<sub>4</sub> を析出させたりして形成する。

【0014】 更に PbSO<sub>4</sub> 層 53 の上面には、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン放出材を配置するもので、例えば PbSO<sub>4</sub> 層 53 の上面を、粉末状の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を混在させたペ

(3)

特開平7-140114

3

4

ーパーフィルター54で被覆したり、又はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を基材に練り込み、PbSO<sub>4</sub>層53の上に塗布乾燥せしめて形成するものである。

【0015】前記の各電極等を形成した基板1は、電極反応に必要な箇所を除き絶縁被膜11で被覆し、電極対応部分を透孔21とし、且つ不織布からなるフィルター22で透孔21を塞いでなる。尚前記フィルター22には、計測対象であるコンクリート液のpH調整を行うために、緩衝液（酢酸塩溶液）を含浸乾燥させたものを使用しても良い。

【0016】またリード線3は、リード部7と接続してなり、先端部は計測装置との接続端子31を付設してなる。

【0017】而して前記電極体を使用しての動作確認実験は、第一に参照電極部5の作用確認で、前記電極体を適宜な水溶液（単なる水道水）に浸漬し、そのときの基準電極電位を測定したら図5の通りで、最初の1～2分\*

\*は安定しないが、それ以後20分経過までは570mV対SCE（飽和甘コウ電極の電位に対する相対的電位）に安定する。従って前記実施例の参照電極部は、水溶液に浸漬することで、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンが生じ充分実用上支障がないことが確認できた。

【0018】次に前記電極体を使用して、塩素イオン濃度の測定実験を行った。測定方法は、図6に例示した通り、作用電極部4に、その電極界面（Agメッキ膜厚3μm、界面面積0.1cm<sup>2</sup>）に塩化銀が還元状態の初期電位E<sub>i</sub>（-0.5V対SCE）から、0.78V増加させた酸化電位E<sub>s</sub>を印加し、印加時T<sub>1</sub>から50ms経過後のT<sub>2</sub>時の作用電極電流を測定した。塩素イオン濃度20mMと80mMの試料について各15回の繰り返し測定の結果は表1の通りである。

【0019】

【表1】

塩素イオン濃度 / mM	20	80
回数	電流 / mA	
1	0.150	0.780
2	0.146	0.750
3	0.148	0.750
4	0.146	0.740
5	0.148	0.750
6	0.146	0.750
7	0.146	0.760
8	0.148	0.760
9	0.146	0.760
10	0.148	0.770
11	0.146	0.770
12	0.148	0.770
13	0.146	0.770
14	0.142	0.780
15	0.146	0.770
平均	0.146	0.760
相対標準偏差 / %	1.19	1.53

【0020】15回の繰り返し実験における相対標準偏差は1.19%（20mM）、1.53%（80mM）で、現在コンクリートの塩分濃度測定機器の法定許容誤差10%に比較して格段の精度で計測できた。同様に420mMの濃度までの実験し、その検量線は図7の通りである。

【0021】従って本発明の電極体は、小型で而も薄板状にして簡便な電極構成としたもので、使い捨て用途に充分対応できるものである。

【0022】尚本発明は電極体であり、電極体を組み込む基板やカバー体並びにリード線の付設等の具体的構造は任意に定められるものであり、また塩分濃度計測手段

も、必ずしも前記実施例に示したように電極に所定の電圧矩形波を印加した一定時後の電極電流を測定するものでなく、例えば電圧値をゆっくりと変位させ、所定方向変位の時の所定電位印加時の電極電流を測定する手段でも良い。

【0023】勿論本発明の電極体は、コンクリートの塩分測定以外の食品その他どのような塩分測定にも使用できることは言うまでもなく、例えば食品の塩分濃度の測定に際しては、フィルターにイオン交換膜を採用して、塵芥等の除去の他に、蛋白質の影響を受けないようする等、計測対象に応じて適宜な構成を採用しても良いものである。

(4)

特開平7-140114

5

6

【0024】

【発明の効果】以上による本発明は、特に参照電極をPb層とPbSO<sub>4</sub>層とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン放出材の乾燥状態層を積層して形成し、作用電極を所定面積のみを露出せしめたAgメッキ膜で形成した塩分濃度測定用電極体で、小型で構造が簡単で安価に製造でき、使い捨て用途に充分対応でき、而も乾式タイプであり、何等のメンテナンスも要することなく使用時まで初期状態が維持されるので、使い捨て用途として更に利便となったものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の全体の分解斜視図。

【図2】同全体斜視図。

【図3】同作用電極の説明図。

【図4】同参照電極の説明図で（イ）は外観図、（ロ）は断面図。

【図5】参照電極部の試験結果のグラフ。

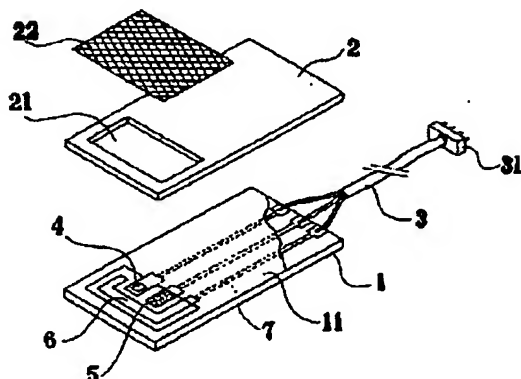
\*【図6】塩分測定時の電極印加電位の説明グラフ。

【図7】検量線のグラフ。

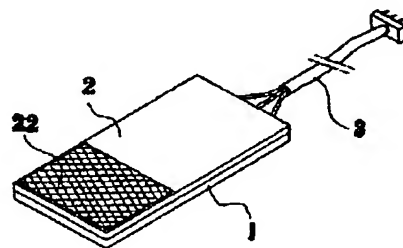
【符号の説明】

- 1 基板
- 11 絶縁被膜
- 2 カバー体
- 21 透孔
- 22 フィルタ
- 3 リード線
- 10 4 作用電極部
- 41 ベース
- 42 Agメッキ膜
- 5 参照電極部
- 51 ベース
- 52 Pb層
- 53 PbSO<sub>4</sub>層
- \* 54 ペーパーフィルタ

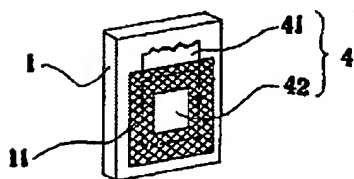
【図1】



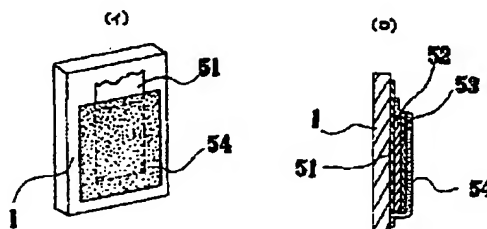
【図2】



【図3】



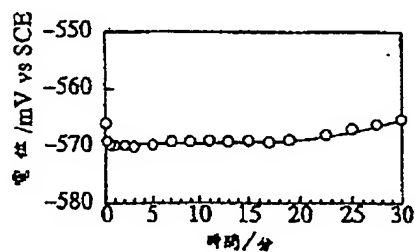
【図4】



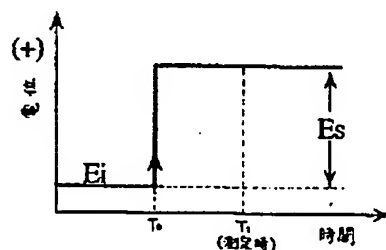
(5)

特開平7-140114

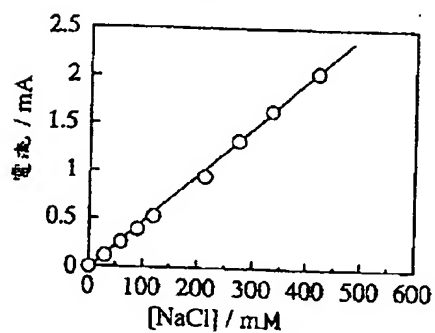
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 程内 和範  
新潟県長岡市上条町180番地11

(72)発明者 松原 浩  
新潟県長岡市深沢町1769番地1 技大宿舍  
1-408

(72)発明者 久野 剛彦  
新潟県長岡市下山4丁目27番2号 白栄荘  
5号

特開平7-140114

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成12年12月15日(2000.12.15)

【公開番号】特開平7-140114

【公開日】平成7年6月2日(1995.6.2)

【年通号数】公開特許公報7-1402

【出願番号】特願平5-307532

【国際特許分類第7版】

G01N 27/49

27/28 331

33/38

【F1】

G01N 27/46 306

27/28 331 Z

33/38

【手続補正書】

【提出日】平成11年10月26日(1999.10.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】尚前記の特開平3-277955号公報に開示されたセンサ体は、電極全体の構造のみが開示され、計測に必要な電極部分の具体的構成は全く開示されていない。本発明は、使い捨て用途に対応できる電極部分の構造を提案したものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】基板1は電気絶縁体からなり、その表面にシート状電極である作用電極部4、参照電極部5、対極部6、リード部7が形成されるもので、金属蒸着、無電解メッキ或は金属箔貼付又は印刷等の適宜な手段で、作用電極部4のベース41、参照電極部5のベース51、対極部6の電極面、並びにリード部7が形成される。特に各電極部4、5、6は細長い基板1の一方の端部に適宜配設し、リード部7は各ベース等から他端のリード線3の接続部分まで配設したものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**